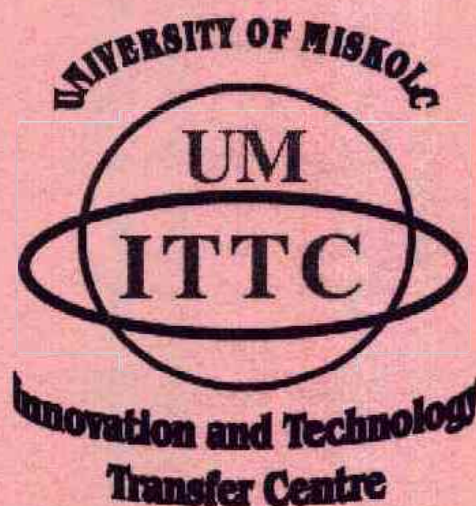




**University of Miskolc,
Hungary**



**microCAD 2002
International Scientific Conference
7-8 March 2002**



**C: KÉMIA
Section C: Chemistry**

A KÉMIAI KALIBRÁCIÓ EGY KEMOMÉTER SZEMÉVEL

Rajkó Róbert

PhD, főiskolai docens

*Szegedi Tudományegyetem, Szegedi Élelmiszeripari Főiskolai Kar
6701 Szeged, Pf. 433.*

BEVEZETÉS

A kémiai kalibráció látszólag egyszerű dolognak tűnik. Egy megfelelően szelektív és érzékeny eljárással, megfelelő kalibrációs minták segítségével elvégezzük a méréseket, majd meghatározzuk a kalibrációs függvény paramétereit és a függvény inverzét felhasználhatjuk az ismeretlen minta koncentrációjának kiszámítására. A gondok akkor kezdődnek, amikor ki kell választanunk a "megfelelő" eljárást és el kell készítenünk (vagy be kell szereznünk) a "megfelelő" kalibrációs mintákat. Nem beszélve a kalibrációs függvényről, hiszen legtöbbször közelítő összefüggést választunk (és ha van fizikai modellünk, pl. a Lambert-Beer-Bouguer törvény, az is csak bizonyos határok között érvényes, így végső soron azt is csak közelítésnek tekinthetjük!), olyat amely egyszerű alakban felírható. A matematikai statisztikai tételek is csak bizonyos feltételek teljesülése esetén biztosítják a hatáson, jól működő adatkiértékelést.

Az előadás során a kalibrációs feladat kemometriai szemléletű áttekintését kapjuk, kitérve az egyes lépések problémáira és azok kezelhetőségére. A következőkben vázlatosan összefoglaljuk az előadás anyagát.

A KÉMIAI KALIBRÁCIÓ KÉMIAI PROBLÉMÁI

Az analitikai kémia társadalmi szerepének és fejlődésének áttekintése során kiderül, hogy egyre több és egyre szerteágazóbb szakmai ismeretekre van szükség. Ráadásul egy korszerű analitikai labor eredményes működtetéséhez a mai kor igényének megfelelően a szakmai rátermettség mellett menedzselési képességek is szükségesek. Éppen ezért kell szót ejteni az analitikai információ minőségét – a meghatározás során használt egyéb analitikai tulajdonságok mellett – befolyásoló követelmények (törvények és normák, ill. a termékek és a mérőrendszer minőségellenőrzése, minőségbiztosítása) teljesítéséről is. Az analitikai eredmény felhasználhatósága elsődlegesen két dologtól függ (nevezzük ezeket főtulajdonságoknak):

- szabotosság vagy hitelesség (accuracy),
- reprezentativitás (representativeness).

A szabotosság azt jelenti, hogy a mérésekből számított eredmények mennyire összeegyeztethetők az analitikai mintában lévő anyag valódi koncentrációjával; ez főleg a kalibráció megfelelő kivitelezésétől függ.

A reprezentativitás a vizsgált objektum és a belőle származó minta konzisztenciáját fogalmazza meg; ezt természetesen a mintavételezés és a minta-előkészítés fogja jelentős mértékben meghatározni.

Nagyon fontos tisztázni még e két főtulajdonság kapcsolatát az analitikai eljárás minőségével, ill. a kapott eredményekkel. Sok kellemetlenség kerülhető így el a laboratóriumi munkák során, de a megbízókkal történő tárgyalások alatt is.

A főtulajdonságok tovább oszthatók alap- és kiegészítő-tulajdonságokra [1], amelyek figyelembevételével az analitikai kémia céljának korszerű megfogalmazását adhatjuk: *egyre több és jobb minőségű információ kinyerése a ráfordított idő, anyagi és emberi erőforrások csökkentése, a kockázati tényezők minimalizálása és a költségek minél hatékonyabb visszaszorítása mellett.*

Köztudott, hogy a pontosság (ebben a pontban tételezzük fel, hogy torzítatlan becsléseket alkalmazunk, így a pontosság csak a véletlen hibára vonatkozik) csökken, ha egyre kisebb koncentrációkat kell meghatározunk, tehát egy nagy érzékenységu módszer is pontatlanabbá válik a koncentrációtartomány alsóbb régióiban. Meg kell azonban említeni, hogy az érzékenység indirekt megnövelését célzó dúsítási eljárás alkalmazása egy kevésbé érzékeny módszerrel történő meghatározás érdekében, pontatlanabb lehet egy nagyobb érzékenységu módszer eredményénél, hiszen az alkalmazott előkészítő eljárások közben elkövetett hibák összegződnek a hibaterjedés törvényének megfelelően.

Minél nagyobb egy módszer érzékenysége, annál pontosabban lehet megjósolni az ismeretlen koncentrációt. Nem szabad elfelejteni azonban azt sem, hogy a kis érzékenységu módszer pontosabb előrebecslést eredményezhet, ha a kalibrációs eljárás pontosságát jellemző konfidenciasáv szűkebb, mint a nagyobb érzékenységu módszer alkalmazásával nyerté.

Az érzékenység és a szelektivitás kapcsolatát elemezve megállapíthatjuk, hogy a szelektivitást meghatározó additív és multiplikatív zavarok közötti különbség ezeknek a kalibrációs görbe meredekségére (érzékenység) gyakorolt hatásaiból nyerhető. Minél érzékenyebb módszert választunk, annál nagyobb hígítást alkalmazhatunk a káros interferenciák csökkentésére. Mind az érzékenység, mind a szelektivitás javítható:

- a kémiai reaktivitás növelésével: szerves vegyületek alkalmazása szervetlen helyett,
- elválasztó módszerekkel: dúsítás kombinálása (folyadék-folyadék extrakció) a zavaróhatások
- kiküszöbölésével (anódos sztripping voltammetria),
- a mérőműszer gondos megválasztásával: ionszelektív elektródok használata,
- az előbbieik kombinálásával: kémiai reakciókkal segített szeparáció és detektálás az elő-, ill. utókolonnával ellátott kromatográfiás meghatározásoknál,
- megfelelő kemometriai módszerek alkalmazása az adatok feldolgozása során.

A szelektivitás és a pontosság

Ebben az esetben is elmondhatjuk, hogy a szelektivitás növelése érdekében bevezetett újabb kémiai reakciók, ill. elválasztó technikák alkalmazásával a pontosság csökken a hibaterjedésnek megfelelően. A minél jobb eredmény elérésében segíthet:

- az előkészítő műveletek automatizálása,
- összekapcsolt technikák alkalmazása (HPLC-UV-Vis, GC-MS, GC-FTIR stb.),
- megfelelő kemometriai kiértékelés.

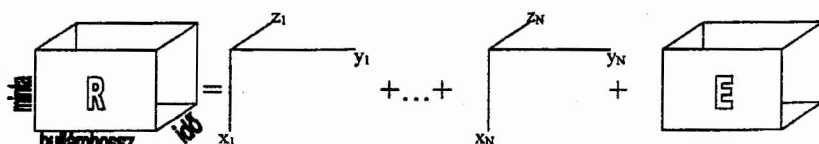
Az előzőekben elmondottak alapján a szabotosság növelését az alaptulajdonságok javításával érhetjük el. A megfelelő kemometriai módszerek használata úgy látszik, általánosan alkalmazható megoldás.

Egy analitikai vizsgálat megvalósítható *direkt* és *indirekt meghatározás* alkalmazásával. A direkt meghatározás alatt azt értjük, hogy a vizsgált minta koncentrációja az alkalmazott analitikai módszer alkalmazásával közvetlenül számítható, pl. gravimetriás mérés esetén. Indirekt meghatározás esetén kalibrációt alkalmazunk, azaz két lépésben történik a koncentráció megállapítása. Az első lépésben a kalibrációs modell által megfogalmazott függvénykapcsolat paramétereinek becslése történik ismert koncentrációjú, független kalibrációs minták felhasználásával. A második lépésben az ismeretlen összetételű oldat koncentrációjának előrebecslése következik a kalibrációs modell alkalmazásával. A direkt meghatározás hátránya, hogy a mintaelőkészítés miatt rendkívül időigényes, hiszen csak a zavaró komponensektől teljesen elválasztott mintán hajtható végre, ezért a gyakorlatban inkább az indirekt meghatározás terjedt el.

A különböző analitikai mérőkészülékeket, ill. módszereket aszerint csoportosíthatjuk, hogy milyen típusú adatokat szolgáltatnak. Nulladrendű készülék lesz az egyszerű számadatot nyújtó berendezés, mivel az egyszerű skalár nulladrendű *tenzor* (a tenzor fogalmát a fizikában megszokott módon, a rendezett adatstruktúrák általánosításaként értelmezzük). Abban az esetben, ha a kalibrációt egy nulladrendű készülék (pl. ionszelektív elektród, vagy egyszerű fotométer) segítségével végezzük, úgy nulladrendű kalibrációt kell végrehajtanunk.

Az elsőrendű készülék nulladrendű érzékelők sorából áll (pl. diódasoros spektrométerek). Az így nyert adatok egy vektort alkotnak, a vektor pedig elsőrendű tenzor (egy dimenzióval rendelkező adatstruktúra).

Másodrendű kalibráció két elsőrendű adatsort előállító készülék összekapcsolásával válik szükségessé. Ezek az ún. kötőjeles, vagy kapcsolt technikák (hyphenated technics): HPLC-UV(Vis), GC-MS, MS-MS, 2D NMR, GC-FT-IR, stb. Ekkor az adattömb egy téglalattal ábrázolható, amelynek dekompozíciója az 1. ábrán látható.



1. ábra

Másodrendű kalibráció során kapott jel adattömbjének felbontása

Magasabb rendű kalibráció elvégzéséhez egyre bonyolultabb dekompozíciós eljárásokat kell alkalmazni, hiszen az adattömb dimenziója is egyre nagyobb lesz.

A nulladrendű kalibrációnál teljes szelektivitásra van szükség. A zavaró kölcsönhatás jelenléte nem mutatható ki, a kapott eredmény torzított lesz, ami katasztrofális mértékű is lehet. Az alkalmazott statisztika a legegyszerűbb és a legrészletesebben kidolgozott.

Az elsőrendű kalibráció esetén nem szükséges teljesen szelektív szenzorok alkalmazása, a nettó analitikai jel definiálható és vele meghatározható az adott összetevő. Az interferencia jelezhető, de néhány egyszerűbb eset kivételével hatása nem küszöbölhető ki, az eredmény itt is torzított lesz. Az alkalmazott statisztika bonyolult, bár alapján jól definiált.

Másodrendű kalibrációnál a zavaróhatás kimutatható és megszüntethető, az eredmény torzítatlan lesz. Az alkalmazott statisztika meglehetősen bonyolult és még nem teljesen kidolgozott.

Teljesítményjellemzők

A többváltozós analitikai módszerek esetére a következő teljesítményjellemzőket vezethetjük be: nettó analitikai jel, szelektivitás, érzékenység, jel/zaj viszony, kimutatósi határ, hibaterjedés. Ezek részletes bemutatására az előadás alatt kerül sor: vázoljuk a fogalmak bevezetésének nehézségeit, a képletszerű megadás bonyolultságát stb.

Külön ki kell hangsúlyozni, hogy a nulladrendű kalibrációnál (ismertebb nevén egyváltozós) bevezetett teljesítményjellemzők egészen más értelmezést kaphatnak elsőrendű kalibrációnál. Így pl. értelmet kap a nem 100%-os szelektivitás! Egyébként is a teljesítményjellemzők többé már nem az analitikai módszert, hanem a mintában jelenlévő vegyületeket, komponenseket jellemzik, pl. a sajátos spektroszkópiai karakterűknek, ill. koncentrációiknak megfelelően.

- [1] RAJKÓ R.: Kalibráció a kémiai méréseknél. Az analitikai kémiai információ minősége. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 107, 45-59, 2001.
- [2] RAJKÓ R.: Analitikai mérések teljesítményjellemzőinek kritikai vizsgálata többváltozós kalibráció esetén. *Magyar Kémikusok Lapja*, 2001, közlésre elfogadva
- [3] HORVAI Gy. (Szerk.): *Sokváltozós adatelemzés (kemometria)*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 2001. 109-176. old.
- [4] MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., BUYDENS, L.M.C., DE JONG, S., LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE, J.: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [5] VANDEGINSTE, B.G.M., MASSART, D.L., BUYDENS, L.M.C., DE JONG, S., LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE, J.: *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*. Elsevier, Amsterdam, 1998.